

= FR 2352 588

82927

82927Y/47	E36 J04 (E17)	SFPC 28.05.76 *BE-854-657	E(10-E4E, 31-A, 34-C2, 35-A, 35-C) J(4-E4).	1 2
SOC FR PROD CATALYSE	28.05.76-FR-016432 (16.11.77) B01j C01b C07c	Catalyst of copper-zinc oxides and alumina cement - of high mechanical strength and high activity, useful for prodn. of hydrogen and methanol	The Cu and Zn cpds. may be formates, acetates or carbonates. The mixt. is pref. shaped into pastilles etc. before heating at 200-600°C. An aq. soln. of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ may be added to the mix to assist the setting of the cement.	
<p>Catalyst contg. 10-60 wt. % of a Cu oxide, 5-40 wt. % of a ZnO and 30-70 wt. % of an alumina cement, the total content of Cu and Zn oxides being 30-70 wt. %.</p> <p>Specific compsn. comprises 30 wt. % Cu oxide, 20-30 wt. % ZnO and 40-60 wt. % alumina cement. The cement may contain 10-50 wt. % CaO and/or BaO and 30-85 wt. % of <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, the total of CaO, BaO and <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> being 70 wt. %. Ca aluminate in an amt. of 15-40 % may also be present.</p> <p><u>USES/ADVANTAGES</u></p> <p>For conversion of CO and <math>\text{H}_2\text{O}</math> into <math>\text{H}_2</math> or CO or <math>\text{CO}_2</math> + <math>\text{H}_2</math> into methanol, the catalyst has very high mechanical strength and is active for long periods.</p> <p><u>PREPARATION</u></p> <p>An alumina cement, a Cu cpd. and a Zn cpd. are mixed in the dry state, water is added and the mixt. is heated to convert the Zn and Cu cpds. to their oxides and to activate the catalyst.</p> <p><u>DETAILS</u></p>				
<p><u>EXAMPLE</u></p> <p>(a) Catalyst: <math>\text{ZnCO}_3</math> (347g), basic Cu <math>\text{CO}_3</math> (350g) and alumina (500g) of 300 <math>\text{m}^2/\text{g}</math> specific surface area are mixed with water and 3% of graphite is added before forming 5 mm x 5 mm pastilles of the mixt. The product is calcined at 400°C for 2 hours in the air and has a porous vol. of 31 ml/100g and a compressive strength of 60 kg/cm<sup>2</sup>.</p> <p>(b) Use: 100 ml. of catalyst was placed in a reactor maintained at 195°C and a gas contg. CO (4 vol %) <math>\text{CO}_2</math> (23 vol %) <math>\text{H}_2</math> (70 vol %) and <math>\text{CH}_4</math> + <math>\text{N}_2</math> (3 vol %) was passed over with steam (ratio steam/gas = 0.8) at 20 bars press.</p> <p>The % CO converted was found to be 93% after 1 hour, 92% after 10 hours and 87% after 100 hours. The compressive strength was 35 kg/cm<sup>2</sup> after 100 hours of use. (14pp1159)</p>				

BE-854657

BEST AVAILABLE COPY

**This Page Blank (uspto)**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 X 11 D2  
(11) N° de publication :

**2 352 588**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 76 16432**

(54)

Catalyseur renfermant de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc, sa préparation et son utilisation dans les réactions de conversion de l'oxyde de carbone.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). B 01 J 23/72; C 01 B 1/08; C 07 C 31/06.

(22)

Date de dépôt ..... 28 mai 1976, à 9 h.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 51 du 23-12-1977.

(71)

Déposant : SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE, résidant en France.

(72)

Invention de : André Sugier, Philippe Courty et Edouard Freund.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Institut Français du Pétrole,

Des catalyseurs pour la conversion de l'oxyde de carbone et la synthèse du méthanol, à base d'oxydes de cuivre et d'oxydes de zinc, ont déjà été décrits (LARSON U. S. Patent 1 797 426) et ont fait l'objet d'améliorations afin d'augmenter leur activité et leur longévité.

- 5 On a découvert que l'activité et surtout la stabilité des catalyseurs à base d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc étaient fortement augmentées par le mode de préparation et par le stabilisant utilisés selon l'invention.

- Les éléments constitutifs, oxyde de cuivre et oxyde de zinc ou leurs précurseurs, sont mélangés avec un ciment hydraulique ; on ajoute de l'eau  
10 pour obtenir le durcissement du mélange. On peut procéder à la mise en forme avant ou après addition d'eau, selon la technique utilisée, par exemple, pastillage ou dragéification.

- L'oxyde de cuivre et l'oxyde de zinc peuvent être utilisés soit sous forme d'oxydes, par exemple  $\text{CuO}$  et  $\text{ZnO}$ , soit sous forme d'autres composés,  
15 par exemple des sels. Selon une technique préférée, on utilise comme précurseurs de  $\text{ZnO}$  et  $\text{CuO}$  des sels décomposables thermiquement, tels que les nitrates, les formiates, les acétates ou les carbonates. Cette décomposition est obtenue par chauffage à une température de, par exemple, 200 à 600° C.

- La teneur pondérale en oxyde de cuivre, exprimée en  $\text{CuO}$ , est de préférence  
20 comprise entre 10 et 60 % et la teneur pondérale en  $\text{ZnO}$  entre 5 et 40 %, la teneur totale en oxyde de cuivre et oxyde de zinc étant de 30 à 70 % en poids ; la teneur en ciment alumineux est, de préférence, de 30 à 70 %. Une composition préférée est approximativement 20-30 %  $\text{CuO}$ , 20-30 %  $\text{ZnO}$  et 40-60 % ciment alumineux en poids.

- 25 La mise en forme peut se faire de toute manière connue, par exemple, par pastillage ou préférentiellement par dragéification. Un des avantages d'utilisation d'un ciment réfractaire est de permettre la dragéification du produit même pour des teneurs importantes en oxydes actifs (jusque 70 % en poids) tout en assurant une très bonne résistance mécanique et une très bonne stabilisation  
30 de la phase active.

Par ciment hydraulique, on entend un ciment qui renferme, en poids, de 10

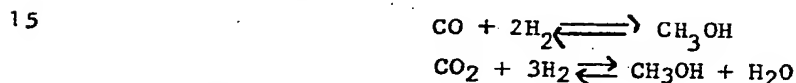
à 50 % de CaO et/ou BaO et de 30 à 85 % de  $Al_2O_3$ , la teneur totale en CaO + BaO +  $Al_2O_3$  étant d'au moins 70 % en poids. D'autres oxydes peuvent être présents comme impuretés, par exemple  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  et  $TiO_2$ . La teneur en chacun de ces derniers oxydes est de préférence inférieure à 10 % en poids.

- 5 Le constituant principal de ces ciments est  $Al_2O_3$ , CaO ou  $Al_2O_3$ , BaO.

L'emploi d'un ciment hydraulique est une caractéristique importante de l'invention. On a en effet constaté que l'emploi d'un ciment conventionnel, tel que le ciment Portland, donnait des catalyseurs qui perdaient rapidement leur solidité initiale, en particulier en présence de vapeur d'eau.

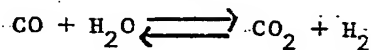
- 10 On peut favoriser la prise du ciment en ajoutant du carbonate d'ammonium, par exemple sous forme de solution aqueuse ; on utilisera de manière préférentielle les solutions à 10-100 g de carbonate d'ammonium par litre.

Les réactions de conversion de CO et  $CO_2$  par l'hydrogène sont essentiellement les suivantes :



Les conditions de mise en oeuvre, en présence de catalyseurs, sont bien connues. On opère de préférence sous une pression de 20 à 200 bars et à une température de 200 à 300° C.

- 20 La réaction de conversion de l'oxyde de carbone par la vapeur d'eau est la suivante :



Les conditions de mise en oeuvre sont également bien connues. On opère de préférence entre 150 et 350° C, de préférence entre 170 et 250° C.

- 25 A titre d'exemple, on a préparé plusieurs catalyseurs. Le catalyseur A est un catalyseur témoin, non conforme à l'invention.

On prépare un catalyseur A de la manière suivante :

- On mélange dans un mélangeur broyeur 347 g de carbonate de zinc à 72 % en poids d'oxyde de zinc  $ZnO$  et 350 g de carbonate de cuivre basique à 72 % en poids d'oxyde de cuivre avec 500 g d'alumine de  $300\ m^2\ g^{-1}$  de surface spécifique.
- 30

2352588

Au mélange ainsi obtenu, et broyé à une granulométrie inférieure à  $2\mu$ , on ajoute 3 % de graphite puis on forme des pastilles de 5 mm de hauteur et 5 mm de diamètre.

On maintient ensuite 2 heures à  $400^{\circ}\text{C}$  à l'air.

- 5 Le catalyseur ainsi obtenu a un volume poreux total de 31 ml/100 g et sa résistance mécanique mesurée dans un appareil LHOMARGI est de  $60\text{ kg/cm}^2$ .

#### Catalyseur B

- On mélange dans un malaxeur broyeur 347 g de carbonate de zinc à 72 % en poids d'oxyde de zinc et 350 g de carbonate de cuivre basique à 72 % en poids d'oxyde de cuivre avec 500 g de ciment hydraulique (Super Secar Laffarge).

Le Super Secar Laffarge utilisé à la composition moyenne (en % poids) suivante :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 81$ ,  $\text{CaO} = 17$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 0,8$ ,  $\text{SiO}_2 = 0,1$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,1$ , pour chacun des autres constituants la teneur est inférieure à 0,1%.

- 15 A la poudre intimement mélangée et dont la finesse est inférieure à 2 microns on ajoute 250 ml d'eau. On pastille le produit ainsi obtenu en pastilles de 5 mm de hauteur sur 5 mm de diamètre que l'on laisse mûrir pendant 12 heures en atmosphère saturée d'eau à  $40^{\circ}\text{C}$  puis maintient deux heures à  $400^{\circ}\text{C}$  à l'air.

- 20 Le catalyseur ainsi obtenu a un volume poreux total de 29 ml/100 g et sa résistance mécanique mesurée dans un appareil LHOMARGI est de  $110\text{ kg/cm}^2$ .

#### Catalyseur C

- On mélange dans un mélangeur broyeur 347 g de carbonate de zinc à 72 % en poids d'oxyde de zinc et 350 g de carbonate de cuivre à 72 % en poids d'oxyde de cuivre avec 500 g de ciment Super Secar Laffarge. La poudre ainsi obtenue 25 dont la finesse est inférieure à 2 microns est ensuite dragéifiée en billes de 4 à 7 mm de diamètre dans un drageoir tournant en pulvérisant 272 ml d'eau sur la poudre.

Les billes sont ensuite mûries pendant 12 h à  $40^{\circ}\text{C}$  en atmosphère saturée d'eau puis maintenues 2 h à  $400^{\circ}\text{C}$  à l'air.

- 30 Le catalyseur ainsi obtenu a un volume poreux total de 30 ml/100 g et sa résistance mécanique mesurée dans un appareil LHOMARGI est de 18 kg F.

Catalyseur D

On prépare un catalyseur D de composition identique à celle du catalyseur C et préparé selon la même technique sauf qu'à un moment de la dragéification on pulvérise 275 ml d'une solution à 40 g/l de carbonate d'ammonium.

- 5 Après un mûrissement et une activation dans les mêmes conditions que le catalyseur C, le catalyseur D a un volume poreux de 32 ml/100 g et sa résistance mécanique mesurée dans un appareil LHOMARGI est de 24 kg F.

- 10 On mesure ensuite l'activité catalytique pour la conversion de l'oxyde de carbone par l'eau et par l'hydrogène des différents catalyseurs ainsi préparés. Cette mesure est faite après activation des catalyseurs, sous pression atmosphérique, à 180° C, par passage d'un gaz à 1 % de CO en volume et 99 % d'azote pendant 48 h à une VVH de 500. (Volume de gaz/volume de catalyseur/heure).

- 15 L'activité pour la conversion de l'oxyde de carbone par l'eau en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> des catalyseurs ainsi préparés est mesurée de la façon suivante :

On fait passer, sur 100 ml de catalyseur placé dans un réacteur cylindrique de 30 mm de diamètre dont la température est maintenue à 195° C, un gaz de composition : (en volume %)

- 20
- |                                  |   |    |
|----------------------------------|---|----|
| CO                               | = | 4  |
| CO <sub>2</sub>                  | = | 23 |
| H <sub>2</sub>                   | = | 70 |
| CH <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> | = | 3  |

- 25 et de la vapeur d'eau (rapport vapeur d'eau/gaz à l'entrée = 0,8) avec une VVH (volume de gaz sec par volume de catalyseur par heure) de 8 500 sous une pression de 20 bars. A la sortie du réacteur on analyse les gaz et l'on en déduit le pourcentage d'oxyde de carbone converti en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

$$\frac{\text{moles CO entrée} - \text{moles CO sortie}}{\text{moles CO entrée}}$$

Les résultats obtenus sont donnés ci-après.

2352588

Catalyseur	Heures de fonctionnement	% CO converti
A	1	93
	10	92
	100	87
B	1	94
	10	92
	100	90
C	1	95
	10	93
	100	92
D	1	96
	10	94
	100	93

Après les 100 heures d'essai on procède à une mesure de la résistance mécanique du catalyseur dans un appareil LHOMARGI. On obtient les résultats suivants :

Catalyseur	Résistance mécanique
A	35 kg/cm <sup>2</sup>
B	78 kg/cm <sup>2</sup>
C	15 kg F
D	22 kg F

L'activité pour la conversion de l'oxyde de carbone par l'hydrogène en méthanol est mesurée en faisant passer sur 100 ml de catalyseur sous 100 bars à 250° C et avec une VVH (volume de gaz TPN par volume de catalyseur par heure) un gaz de composition : (en % volume)

CO = 4,5  
 CO<sub>2</sub> = 4  
 H<sub>2</sub> = 84  
 N<sub>2</sub> = 7,5

A la sortie du réacteur on analyse les produits formés et l'on en déduit la conversion en mole de méthanol par mole de CO et CO<sub>2</sub> à l'entrée du réacteur



2352588

Les principaux résultats obtenus sont donnés ci-après : en activité initiale c'est-à-dire après 48 heures de fonctionnement ( $t = 48$ ) et après 200 heures de fonctionnement ( $t = 200$ )

Catalyseur	Conversion de CO en		Conversion de CO <sub>2</sub> en	
	CH <sub>3</sub> OH		CH <sub>3</sub> OH	
	t=48 h	t=200 h	t=48	t=200
A	51,3	44,1	41,5	34,4
B	52,4	50,3	43,0	40,7
C	52,9	51,0	43,1	41,7
D	53,6	52,1	43,3	41,9

REVENDICATIONS

- 1 -Catalyseur, caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement de 10-60% en poids d'oxyde de cuivre, 5-40% en poids d'oxyde de zinc et 30 à 70% de ciment hydraulique, la teneur totale en oxyde de cuivre et oxyde de zinc étant de 30 à 70% en poids.
- 5 2 -Catalyseur selon la rev. 1, caractérisé en ce qu'il renferme environ 20-30 % d'oxyde de cuivre, 20-30 % d'oxyde de zinc et 40-60 % de ciment alumineux.
- 3 -Catalyseur selon la rev. 1 ou 2; caractérisé en ce que le ciment alumineux renferme 10-50 % en poids de  $\text{CaO}$  et/ou  $\text{BaO}$  et de 30 à 85 % en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la teneur totale en  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  étant d'au moins 70 % en poids.
- 10 4 -Procédé de fabrication d'un catalyseur selon l'une des rev. 1 à 3 caractérisé en ce que l'on mélange intimement un ciment alumineux avec un composé de cuivre et un composé de zinc, en ce qu'on ajoute de l'eau, en ce qu'on laisse durcir le ciment et en ce qu'on chauffe pour convertir les composés de zinc et de cuivre en leurs oxydes.
- 15 5 -Procédé selon la rev. 4, dans lequel on met en forme le mélange avant durcissement du ciment.
- 6 -Procédé selon la rev. 5, caractérisé en ce que la mise en forme se fait par dragéification.
- 20 7 -Procédé selon l'une des rev. 4 à 6 caractérisé en ce que l'on ajoute du carbonate d'ammonium au mélange du composé de cuivre et du composé de zinc.
- 8 -Utilisation du catalyseur selon l'une des rev. 1 à 3 ou obtenu par le procédé de l'une des rev. 4 à 7 dans les réactions de conversion du monoxyde de carbone par l'hydrogène ou par l'eau.
- 9 -Utilisation selon la rev. 8 dans la réaction du monoxyde de carbone avec l'eau, pour la production d'hydrogène.

2352588

10 - Utilisation selon la rev. 8, dans la réaction du monoxyde de carbone avec l'hydrogène, pour la production de méthanol.

**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**